

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

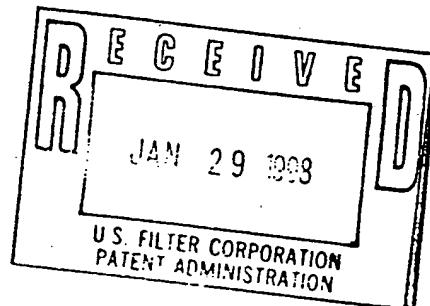
**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PCT

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

世界知的所有権機関  
国際事務局

|   |                      |  |
|---|----------------------|--|
| (51) 国際特許分類6<br>C02F 1/469, B01D 61/48  | A1                   | (11) 国際公開番号<br>WO97/464                |
|   |                      | (43) 国際公開日<br>1997年12月11日 (11.12.)     |
| (21) 国際出願番号<br>PCT/JP96/01518   | 1996年6月3日 (03.06.96) | (81) 指定国<br>CN, KR, US, 欧州特許 (DE, GB). |
| (22) 国際出願日  |                      | 添付公開書類<br>国際調査報告書                      |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>オルガノ株式会社(ORGANO CORPORATION)(JP/JP)<br>〒113 東京都文京区本郷5丁目5番16号 Tokyo, (JP)   |                      |  |
| (72) 発明者: および<br>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br>新明康孝 (SHINMEI, Yasutaka) (JP/JP)<br>〒335埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号<br>オルガノ株式会社 総合研究所内 Saitama, (JP)<br>角田 実 (KAKUDA, Minoru) (JP/JP)<br>〒113 東京都文京区本郷5丁目5番16号<br>オルガノ株式会社内 Tokyo, (JP) |                      |  |
| (74) 代理人<br>弁理士 細井 勇 (HOSOL Isamu)<br>〒104 東京都中央区銀座8-19-3<br>銀座竹葉亭ビル8階 Tokyo, (JP)  |                      |  |

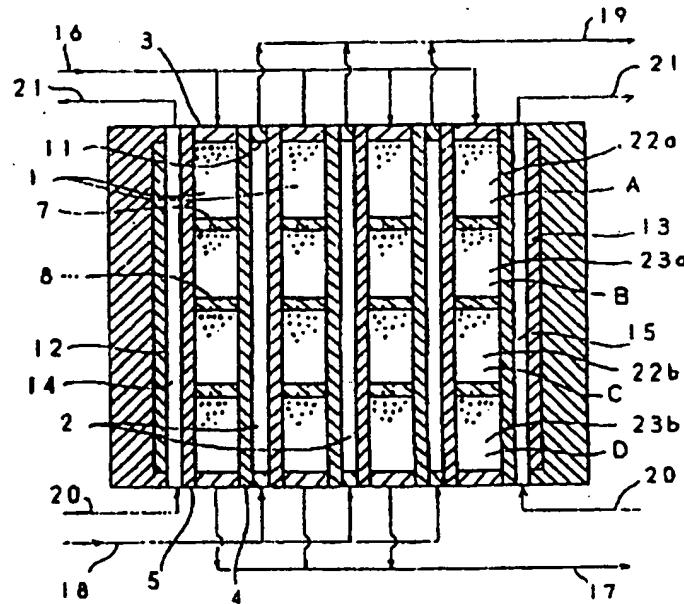


(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DEIONIZED WATER BY ELECTRICAL DEIONIZATION TECHNIQUE

(54) 発明の名称 電気脱イオン法による脱イオン水の製造法

## (57) Abstract

A conventional process for producing deionized water by the electrical deionization technique using an electrical deionization apparatus provided with desalting chambers and concentration chambers arranged alternately is problematic in that the rate of removal of silica from nontreated water is low, though it is advantageous in that it can dispense with the regeneration of ion-exchange resins by using chemicals. In order to solve this problem, the process of the invention comprises supplying nontreated water and nonconcentrated water to, respectively, the desalting chambers and the concentration chambers in such a manner that the nontreated water supplied to the desalting chambers and the nonconcentrated water supplied to the concentration chambers flow countercurrently and that the nontreated water supplied to the desalting chambers passes first an anion-exchanger layer and then other ion-exchanger layers. As a result, the migration of the anions to the concentration chambers is accelerated in the anion-exchanger layer, thus improving the rate of silica removal.



## (57) 要約

電気脱イオン法により脱イオン水を製造するに当たっては、脱塩室及び濃縮室を交互に複数設けてなる電気式脱イオン水製造装置が用いられる。この電気脱イオン法はイオン交換樹脂を薬剤で再生する必要がないという利点を有するが、被処理水中のシリカの除去率が小さいという問題点がある。

本発明は、電気脱イオン法により脱イオン水を製造するに当たり、脱塩室に供給する被処理水の通水方向と濃縮室に供給する濃縮水の通水方向が相互に反対方向となるように被処理水、濃縮水をそれぞれ脱塩室、濃縮室に流入する。また、脱塩室に流入した被処理水が最初にアニオン交換体層を通過し、次いで他のイオン交換体層を通過するようにする。

被処理水が最初に通過するアニオン交換体層部分において、濃縮室へのアニオンの移動が促進され、その結果、シリカの除去率が向上する。

## 参考情報

PCTに記載して公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT公開番号を検定するために使用されるコード

|    |              |    |             |     |          |    |            |
|----|--------------|----|-------------|-----|----------|----|------------|
| AL | アルベニア        | ES | スペイン        | LR  | リベリア     | SG | シンガポール     |
| AM | アルメニア        | FI | フィンランド      | LS  | レソト      | SI | スロヴェニア     |
| AT | オーストリア       | FR | フランス        | LT  | リトアニア    | SK | スロ伐キア共和国   |
| AU | オーストラリア      | GA | ガボン         | LUV | ルクセンブルグ  | SL | シエラレオネ     |
| AZ | アゼルバイジャン     | GB | 英國          | LV  | ラトヴィア    | SN | セネガル       |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア        | MC  | モナコ      | SZ | スウェーデン     |
| BB | バルバドス        | GH | ガーナ         | MD  | モルドバ共和国  | TD | チアード       |
| BE | ベルギー         | GM | ジンピア        | MG  | マダガスカル   | TG | トーゴ        |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GN | ギニア         | MK  | マケドニア共和国 | TJ | ケジキスタン     |
| BG | ブルガリア        | GR | ギリシャ        | ML  | ラヴィニア共和国 | TM | トルクメニスタン   |
| BI | ベナン          | HU | ハンガリー       | MN  | マリ       | TR | トルコ        |
| BR | ブラジル         | ID | インドネシア      | MR  | モンゴル     | TT | トリニダード・トバゴ |
| BY | ベラルーシ        | IE | アイルランド      | MW  | モーリタニア   | UA | ウクライナ      |
| CA | カナダ          | IL | イスラエル       | MX  | マラウイ     | UG | ウガンダ       |
| CF | 中央アフリカ共和国    | IS | イスランド       | NE  | メキシコ     | US | 米国         |
| CG | コンゴー         | IT | イタリア        | NL  | ニジール     | UZ | ウズベキスタン    |
| CH | スイス          | JP | 日本          | NO  | オランダ     | VN | ヴィエトナム     |
| CI | コート・ジボアール    | KB | ケニア         | NZ  | ノルウェー    | YU | ユーゴスラビア    |
| CM | カメルーン        | KG | ケルギスタン      | PL  | ニューカレドニア | ZW | ジンバブエ      |
| CN | 中国           | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | PT  | ポーランド    |    |            |
| CU | キューバ         | KR | 大韓民国        | RO  | ポルトガル    |    |            |
| CZ | チェコ共和国       | KZ | カザフスタン      | RU  | ルーマニア    |    |            |
| DE | ドイツ          | LC | セントルシア      | SD  | ロシア連邦    |    |            |
| DK | デンマーク        | LI | リヒテンシュタイン   | SE  | スードーン    |    |            |
| EE | エストニア        | LK | スリランカ       |     | スウェーデン   |    |            |

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

1

## 明細書

## 電気脱イオン法による脱イオン水の製造法

## 5 技術分野

本発明は半導体製造工業、製薬工業、食品工業等の各種の産業又は研究施設等において利用される脱イオン水を電気脱イオン法により製造する方法に関する、更に詳しくはシリカの除去に優れた脱イオン水製造法に関する。

## 10 背景技術

脱イオン水を製造する方法として、従来からイオン交換樹脂に被処理水を通して脱イオンを行なう方法が知られているが、この方法ではイオン交換樹脂がイオンで飽和されたときに酸及びアルカリ水溶液によって再生を行なう必要があり、このような処理操作上の不利を解消すべく近年、薬剤による再生が全く不要な電気脱イオン法による脱イオン水製造方法が確立され、実用化に至っている。

この電気脱イオン法は、カチオン交換膜とアニオン交換膜との間にイオン交換樹脂、イオン交換繊維等のイオン交換体を充填して脱塩室を構成し、該脱塩室の両外側に濃縮室を設け、これら脱塩室及び濃縮室を陽電極と陰電極の間に配置し、電圧を印加しながら脱塩室に被処理水を、濃縮室に濃縮水をそれぞれ流入し、脱塩室において被処理水中の不純物イオンを除去すると共に、該不純物イオンを電気的に濃縮室に移動させて脱イオン水を製造するものであり、この方法によればイオン交換体がイオンで飽和されることはないと薬剤による再生が不要であるという利点を有する。

25 しかしながら電気脱イオン法による脱イオン水製造方法においては、被処理

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

2

水中のシリカの除去率が小さいという問題点があり、この問題点を解決するため本出願人は先に、被処理水が最初に通過するイオン交換体層をアニオン交換体層とした電気式脱イオン水製造装置を提案した（特開平4-71624号）。

この装置によればシリカの除去率を向上できるが、本発明者等は更にシリカの除去率を高める方法を確立すべく鋭意研究を行なった。その結果、脱塩室に供給する被処理水の通水方向と濃縮室に供給する濃縮水の通水方向を相互に反対方向とすると共に、脱塩室に流入した被処理水が最初にアニオン交換体層を通過するようすればシリカの除去率を著しく向上できるという知見を得、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

本発明は被処理水中の不純物であるシリカを極めて高い除去率をもって除去することができる電気脱イオン法による脱イオン水製造法を提供することを目的とする。

## 15 発明の開示

本発明は、カチオン交換膜とアニオン交換膜との間にアニオン交換体及びカチオン交換体を充填して脱塩室を構成し、上記カチオン交換膜、アニオン交換膜を介して脱塩室の両側に濃縮室を設け、これらの脱塩室及び濃縮室を陽極と陰極の間に配置し、電圧を印加しながら脱塩室に被処理水を流入すると共に、濃縮室に濃縮水を流入して被処理水中の不純物イオンを除去し、脱イオン水を製造する電気脱イオン法による脱イオン水の製造方法を実施するに当り、脱塩室に供給する被処理水の通水方向と濃縮室に供給する濃縮水の通水方向が相互に反対方向となるように被処理水、濃縮水をそれぞれ脱塩室、濃縮室に流入すると共に、脱塩室に流入した被処理水が最初にアニオン交換体層を通過するようとしたことを特徴とするものである。

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

3

電気脱イオン法により脱イオン水を製造する場合、脱塩室に被処理水を供給し且つ濃縮室に濃縮水を供給するが、該被処理水、濃縮水の供給に当たって、本発明はそれらの通水方向を相互に反対方向とするものである。即ち、本発明において被処理水を下向流で脱塩室に通水する場合は、濃縮水を上向流で濃縮室に通水し、また被処理水を上向流で脱塩室に通水する場合は、濃縮水を下向流で濃縮室に通水する。

更に本発明は、脱塩室に流入した被処理水を最初にアニオン交換体層を通過せしめる。即ち、脱塩室内にはアニオン交換体とカチオン交換体が充填され、それらのイオン交換体層の配列の仕方にも種々の方法があるが、本発明においては被処理水が最初に通過するイオン交換体層がアニオン交換体層となるように層配列が決定される。

従って、被処理水の通水方式が下向流通水である場合には脱塩室の上部にアニオン交換体層を配置し、その下部に他のイオン交換体層を配置させ、また同方式が上向流通水である場合には脱塩室の下部にアニオン交換体層を配置し、その上部に他のイオン交換体層を配置させる。

本発明において、アニオン交換体層と、該層に隣接する他のイオン交換体層との間には仕切り壁があってもなくてもよく、従って両層は互いに接触しても或いは非接触の状態でもよい。

本発明は脱塩室に供給する被処理水の通水方向と濃縮室に供給する濃縮水の通水方向が相互に反対方向となるように被処理水、濃縮水をそれぞれ脱塩室、濃縮室に流入すると共に、脱塩室に流入した被処理水が最初にアニオン交換体層を通過するようにしたので、被処理水が最初に通過するアニオン交換体層部分の電流密度が高まり、アニオンの濃縮室への移動が促進され、該アニオン交換体層部分における被処理水のアルカリ性が強まり、それによりシリカの解離が進行し、その結果、シリカの除去率を従来法に比べ飛躍的に向上することが

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

4

できる。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明方法を実施するために用いる電気式脱イオン水製造装置の一例  
5 を示す縦断面略図、図2は脱塩室を構成するための脱イオンモジュールを示す  
分解斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は電気脱イオン法によって脱イオン水を製造するものであり、本発明  
10 を実施するに当たっては、カチオン交換膜とアニオン交換膜との間にイオン交  
換体を充填してなる脱塩室と、上記カチオン交換膜、アニオン交換膜を介して  
脱塩室の両側に設けられた濃縮室と、これらの両外側に配置された陽極、陰極  
とを備えてなる電気式脱イオン水製造装置が用いられる。

15 このような電気式脱イオン水製造装置の一構成例は図1に示されている。以  
下、図1に示す装置を用いて脱イオン水を製造する場合を例にとり、本発明を  
詳細に説明する。

同図に示す装置の構造を説明すると、1は脱塩室、2は濃縮室で、これらの  
脱塩室1、濃縮室2は交互に複数設けられている。通常、脱塩室1を構成する  
に当たっては1個のモジュール品として製作される。即ち、図2に示す如き四  
20 周辺状に形成された例えば合成樹脂からなる枠体3の両面にそれぞれカチオン  
交換膜4、アニオン交換膜5を接着し、その内部空間にイオン交換体、例えば  
イオン交換樹脂（カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂）を充填して脱イオ  
ンモジュール6を製作し、該脱イオンモジュール6内のイオン交換樹脂充填部  
を脱塩室1として構成する。

25 上記の如くカチオン交換膜とアニオン交換膜との間の空間部にはカチオン交

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

換樹脂及びアニオン交換樹脂が充填されるが、これらのイオン交換樹脂の充填の仕方、即ちイオン交換樹脂層の配列の仕方としては、被処理水の通水方式が下向流通水である場合には、脱塩室1の上部にアニオン交換樹脂層が配置され、その下部に他のイオン交換樹脂層が配置される。

5 従って、脱塩室1におけるイオン交換樹脂層の層配列の態様としては、該脱塩室1の上部をアニオン交換樹脂層とし、その下部をカチオン交換樹脂層とする態様、上部をアニオン交換樹脂層とし、その下部をカチオン交換樹脂層とし、この順番に該積層部が2組以上繰り返し設けられる態様、上部をアニオン交換樹脂層とし、その下部をカチオン交換樹脂層とし、この積層部を1組設けるか或いは2組以上繰り返し設け、更にその下部にカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂との混合イオン交換樹脂層を設ける態様、上部をアニオン交換樹脂層とし、その下部を混合イオン交換樹脂層とする態様がある。

10 被処理水の通水方式が上向流通水である場合には、脱塩室1の下部にアニオン交換樹脂層が配置され、その上部に他のイオン交換樹脂層が配置される。その具体的層配列の態様は、上記の下向流通水の場合の態様と上下方向が異なるだけで同様の層構成が可能である。

15 イオン交換樹脂の充填に当たっては枠体3の一方の側面にカチオン交換膜4（又はアニオン交換膜5）を接着し、次いで枠体3の内空部にイオン交換樹脂を充填し、該樹脂の充填後に枠体3の他方の側面にアニオン交換膜5（又はカチオン交換膜4）を接着し、両イオン交換膜4、5と枠体3とで形成される空間部にイオン交換樹脂を封入する。この場合、充填すべきイオン交換樹脂の種類に応じて、それぞれのイオン交換樹脂が独立して充填できるように、図2に示した如く枠体3内に仕切り壁としての分割棧7を設けることが好ましい。分割棧7の数は任意である。同図には3本の分割棧を設けた例が示されており、25 それによって脱塩室1はA、B、C、Dの4つの部屋に分割される。

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

6

下向流通水方式においては、部屋Aにアニオン交換樹脂が充填され、それ以外の部屋B、C、Dには例えばカチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂が順次充填される。上向流通水方式の場合には、部屋Dにアニオン交換樹脂が充填され、それ以外の部屋C、B、Aには例えばカチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂が順次充填される。

10 このように枠体3内に分割棧7を設けることにより、各イオン交換樹脂を充填する際の作業が容易になると共に、装置の輸送中或いは運転中に両イオン交換樹脂層が混合されることなく、充填した時のまま各イオン交換樹脂層の分割状態を維持することができる。

尚、分割棧7には、イオン交換樹脂は通さず水のみを通す通流孔8が穿設される。9は被処理水入口（但し、上向流通水の場合は脱イオン水出口となる）、10は脱イオン水出口（但し、上向流通水の場合は被処理水入口となる）である。

15 上記の如く構成される脱イオンモジュール6は離間して複数並設される。各脱イオンモジュール6、6間には四周枠状に形成されたゴムパッキン等の水密性部材からなるスペーサー11が介在され、このようにして形成される空間部を濃縮室2として構成する。濃縮室2の内部空間には、イオン交換膜4、5同士の密着を防止して濃縮水の流路を確保するために、通常、イオン交換繊維、合成樹脂製網体等の流路形成材が充填される。

20 上記の如き脱塩室1と濃縮室2との交互配列体の両側部に陽極12と陰極13を配置し、特に図示しないが陽極12、陰極13の近傍にそれぞれ仕切膜を設け、該仕切膜と陽極12との間の空間部を陽極室14として構成し且つ該仕切膜と陰極13との間の空間部を陰極室15として構成する。

25 図中、16は被処理水流入ライン、17は脱イオン水流出ライン、18は濃縮水流入ライン、19は濃縮水流出ライン、20は電極水流入ライン、21は

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

7

電極水流出ラインである。

上記の如く構成される装置を用いて脱イオン水を製造するに当たっては、被処理水流入ライン 16 より被処理水を脱塩室 1 内に流入し、濃縮水流入ライン 18 より濃縮水を濃縮室 2 内に流入し、且つ陽極室 14、陰極室 15 にそれぞれ電極水流入ライン 20、20 を通して電極水を流入する。尚、濃縮水としては、通常、脱塩室 1 に供給する被処理水と同じものが供給される。一方、陽極 12、陰極 13 間に電圧を印加し、被処理水、濃縮水の流れの方向に対して直角方向に直流電流を通じる。

以下、図 1 に示す如く、被処理水の供給を下向流通水方式とし、且つ脱塩室 1 内のイオン交換樹脂層を上から順に、アニオン交換樹脂層 22a、カチオン交換樹脂層 23a、アニオン交換樹脂層 22b、カチオン交換樹脂層 23b として配置した場合を例にとり本発明を詳細に説明する。

脱塩室 1 内に下向流で供給された被処理水は最初、アニオン交換樹脂層 22a 内を流下する。一方、濃縮水の濃縮室 2 への供給は被処理水の通水方向とは反対方向の上向流通水方式にて行なう。

被処理水が最初、アニオン交換樹脂層 22a を通過する際、被処理水中の不純物イオンとしてのアニオンが除去され、次のカチオン交換樹脂層 23a を通過する際、不純物イオンとしてのカチオンが除去され、以下同様に脱イオンが繰り返し行なわれ、それにより脱イオン水が得られ、この脱イオン水は脱イオン水流出ライン 17 より流出する。

脱塩室 1 内にて被処理水より除去された不純物イオンはイオン交換膜を通って濃縮室 2 に移動する。即ち、アニオンは陽極 12 側に吸引され、アニオン交換膜 5 を通って隣接する濃縮室 2 に移動し、またカチオンは陰極 13 側に吸引され、カチオン交換膜 4 を通って隣接する濃縮室 2 に移動する。

濃縮室 2 を流れる濃縮水はこの移動してくるアニオン及びカチオンを受け取

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

り、不純物イオンを濃縮した濃縮水として濃縮水流出ライン19より流出する。尚、電極水流入ライン20より陽極室14、陰極室15に流入した電極水は電極水流出ライン21より流出する。

被処理水が脱塩室において、最初にアニオントラップ層22aを通過するようになると、シリカの除去率が向上するが、それは次のような理由によるものと考えられる。

即ち、被処理水が最初にアニオントラップ層に接触すると、不純物イオンの中で主にアニオントラップ層のみが脱イオンされ、しかも該アニオントラップ層のみが濃縮室2に移動し、脱塩室1の当該アニオントラップ層22aにはカチオンが残り、このカチオンに相当する量のアルカリが一時的に生成され、それにより被処理水が一時的にアルカリ性となるため、シリカの解離度が向上し、その結果、シリカの解離したイオンが濃縮室へ移動する移動量が多くなって、シリカの除去率を向上できるものと考えられる。

ここにおいて、本発明は被処理水の通水方向と濃縮水の通水方向を相互に反対方向としていることにより、シリカの除去率を更に一段と増大できる。その理由は次のように考えられる。

即ち、脱塩室1に流入した被処理水は次第に脱イオンされながら流下するので脱塩室の下部に行くに従って不純物イオン濃度は小さくなる。従って脱塩室の上部（ここにはアニオントラップ層22aが配置されている）においてイオン濃度は最も大きい。一方、濃縮室2に流入した濃縮水は脱塩室から移動してくるイオンを受け取りながら上昇していくので濃縮室の上部に行くに従ってイオン濃度は大きくなる。このように脱塩室上部と濃縮室上部が共にイオン濃度の大きい部分となり、脱塩室と濃縮室における、イオン濃度が最も大きく高導電率を示す2つの部分が直流電流の流れに沿って隣接する状況となる。

その結果、アニオントラップ層22a部分の電流密度が高まり、アニオントラップ層22aの電極水流入ライン20の電極水が陽極室14、陰極室15に流入する。

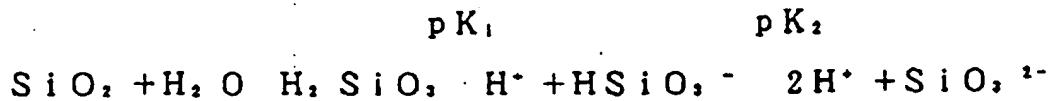
WO 97/46492

PCT/JP96/01518

9

濃縮室への移動を一層促進する作用が生じる。アニオンの移動が一層促進されることにより、脱塩室のアニオン交換樹脂層 22a 部分における被処理水のアルカリ性がより一層強まり、そのためシリカの解離度が更に一段と増大する。その結果、シリカの解離イオンの濃縮室への移動量を著しく増大して、シリカの除去率を飛躍的に向上することができる。

シリカの解離平衡式を示すと次の通りである。



ここで、 $pK_1$ 、 $pK_2$  は解離定数で、 $pK_1 = 9.8$ 、 $pK_2 = 12.1$  10 6 である。

本発明方法によると、従来法に比べて脱塩室のアニオン交換樹脂層 22a 部分における被処理水のアルカリ性がより一層強まり、シリカが  $\text{HSiO}_3^-$  又は  $\text{SiO}_3^{2-}$  のイオシ態に解離するのに必要且つ充分な pH となる。従って、本発明によればシリカを  $\text{HSiO}_3^-$  の形で除去することも或いは  $\text{SiO}_3^{2-}$  の形で除去することもいずれも可能である。しかしながら、2価イオンである  $\text{SiO}_3^{2-}$  の形で除去する場合は1価イオンである  $\text{HSiO}_3^-$  の形で除去する場合に比べて2倍の電流が必要となり、電力消費量が嵩み経済的に得策でないから、 $\text{HSiO}_3^-$  の形で除去することが好ましい。そのためには、脱塩室のアニオン交換樹脂層 22a 部分における被処理水の pH が 9.5 ~ 11.0 20 となる条件で脱イオンを行なうことが好ましい。

尚、本発明によれば、一般的に、弱電解質であるために比較的除去困難であるとされている成分の除去に効果的であり、従ってシリカ以外に例えば炭酸 ( $\text{CO}_2$ ) の除去にも極めて有効であり、その除去効率を向上できるものである。

25 次に本発明の実施例を示す。

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

10

### 実施例

表1に示す水質の工業用水を逆浸透膜装置で処理して同表に示す水質の透過水を得た。この透過水を被処理水及び濃縮水として用い、4個の脱イオンモジュールを並設して構成される電気式脱イオン水製造装置における脱塩室、濃縮室にそれぞれ通水し（被処理水の線速度は約40m/hr）、約1Aの電流を流して脱イオンを行ない、脱イオン水を製造した。

この場合、脱塩室内におけるイオン交換樹脂層の配列及び被処理水と濃縮水の通水方向に関する条件を以下に示すように種々変えて脱イオン処理を行なった。

10 実施例1：脱塩室内の被処理水入口側より順に、高さ300mmのアニオン交換樹脂層、高さ100mmのカチオン交換樹脂層、高さ100mmのアニオン交換樹脂層、高さ100mmのカチオン交換樹脂層を配置し、被処理水を下向流で通水し、濃縮水を上向流で通水した。

15 実施例2：脱塩室内の被処理水入口側より順に、高さ300mmのアニオン交換樹脂層、高さ300mmの、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合イオン交換樹脂層（混合比は体積比でアニオン交換樹脂：カチオン交換樹脂=1:2）を配置し、被処理水を下向流で通水し、濃縮水を上向流で通水した。

20 比較例1：通水方式を除き実施例1と同様とした。通水方式としては、被処理水、濃縮水を共に下向流で通水した。

比較例2：通水方式を除き実施例2と同様とした。通水方式としては、被処理水、濃縮水を共に下向流で通水した。

25 比較例3：脱塩室内にアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合イオン交換樹脂（混合比は体積比でアニオン交換樹脂：カチオン交換樹脂=2:1）を充填して高さ600mmの混合イオン交換樹脂層を形成し、被処理水を下向

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

1 1

流で通水し、濃縮水を上向流で通水した。

比較例 4：通水方式を除き比較例 3 と同様とした。通水方式としては、被処理水、濃縮水を共に下向流で通水した。

得られた脱イオン水の水質を表 2 に示す。

5 上記結果から明らかなように、本発明によればシリカの除去率を飛躍的に向上でき、全体として脱イオン水の水質を純水に近い程度に良好なものとしていることが判る。

尚、表 2 の結果から明らかなように、本発明によれば、脱イオン水の抵抗率も比較例 1 ～ 4 に比べて飛躍的に向上しているが、この抵抗率向上は本発明方法によりシリカ除去率のみでなく炭酸の除去率も向上していることを示すものである。

#### 産業上の利用可能性

本発明により製造される脱イオン水は半導体製造工業、製薬工業、食品工業等の各種の産業又は研究施設等において利用される。本発明はシリカの除去に優れているため、水質良好な脱イオン水として各種産業等に有益に用いられる。

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

1 2

表 1

|  | 工業用水 | 逆浸透膜透過水 |
|--|------|---------|
| 導電率 ( $\mu$ S/cm)  | 278  | 5.0     |
| pH   | 6.7  | 5.3     |
| 全カチオン (mg CaCO <sub>3</sub> /L)                          | 114  | 1.2     |
| 全アニオン (mg CaCO <sub>3</sub> /L)                          | 126  | 1.5     |
| 鉛酸 (mg CaCO <sub>3</sub> /L)                             | 74   | 0.3     |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg CaCO <sub>3</sub> /L)  | 40   | 1.2     |
| SiO <sub>2</sub> (mg CaCO <sub>3</sub> /L)               | 12   | 0.1     |
| H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mg CaCO <sub>3</sub> /L) | 18   | 14.5    |

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

1 3

表 2

| 脱イオン水 |            |             |
|-------|------------|-------------|
|       | シリカ除去率 (%) | 抵抗率 (MΩ・cm) |
| 実施例 1 | 95 以上      | 17 以上       |
| 実施例 2 | 95 以上      | 17 以上       |
| 比較例 1 | 70 ~ 80    | 8 ~ 10      |
| 比較例 2 | 70 ~ 80    | 8 ~ 10      |
| 比較例 3 | 60 以下      | 1 以下        |
| 比較例 4 | 60 以下      | 1 以下        |

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

14

## 請求の範囲

1. カチオン交換膜とアニオン交換膜との間にアニオン交換体及びカチオン交換体を充填して脱塩室を構成し、上記カチオン交換膜、アニオン交換膜を介して脱塩室の両側に濃縮室を設け、これらの脱塩室及び濃縮室を陽極と陰極の間に配置し、電圧を印加しながら脱塩室に被処理水を流入すると共に、濃縮室に濃縮水を流入して被処理水中の不純物イオンを除去し、脱イオン水を製造する電気脱イオン法による脱イオン水の製造方法において、脱塩室に供給する被処理水の通水方向と濃縮室に供給する濃縮水の通水方向が相互に反対方向となるように被処理水、濃縮水をそれぞれ脱塩室、濃縮室に流入すると共に、脱塩室に流入した被処理水が最初にアニオン交換体層を通過するようにしたことを特徴とする電気脱イオン法による脱イオン水の製造法。  
5
2. 脱塩室内に、被処理水入口側より順にアニオン交換体層、カチオン交換体層を配置し、この層配列の順番に従って被処理水が各イオン交換体層を通過するようにした請求の範囲第1項記載の電気脱イオン法による脱イオン水の製造法。  
10
3. アニオン交換体層、カチオン交換体層の順に配置された1組のイオン交換体積層体を、上記層配列が繰り返される如く2組以上配置し、これにより構成される層配列の順番に従って被処理水が各イオン交換体層を通過するようにした請求の範囲第2項記載の電気脱イオン法による脱イオン水の製造法。  
15
4. 脱塩室内に、被処理水入口側より順にアニオン交換体層、カチオン交換体層、アニオン交換体とカチオン交換体との混合イオン交換体層を配置し、この層配列の順番に従って被処理水が各イオン交換体層を通過するようにした請求の範囲第1項記載の電気脱イオン法による脱イオン水の製造法。  
20
- 25 5. アニオン交換体層、カチオン交換体層の順に配置された1組のイオン交換

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

15

体積層体を、上記層配列が繰り返される如く2組以上配置し、次いで混合イオン交換体層を配置し、これにより構成される層配列の順番に従って被処理水が各イオン交換体層を通過するようにした請求の範囲第4項記載の電気脱イオン法による脱イオン水の製造法。

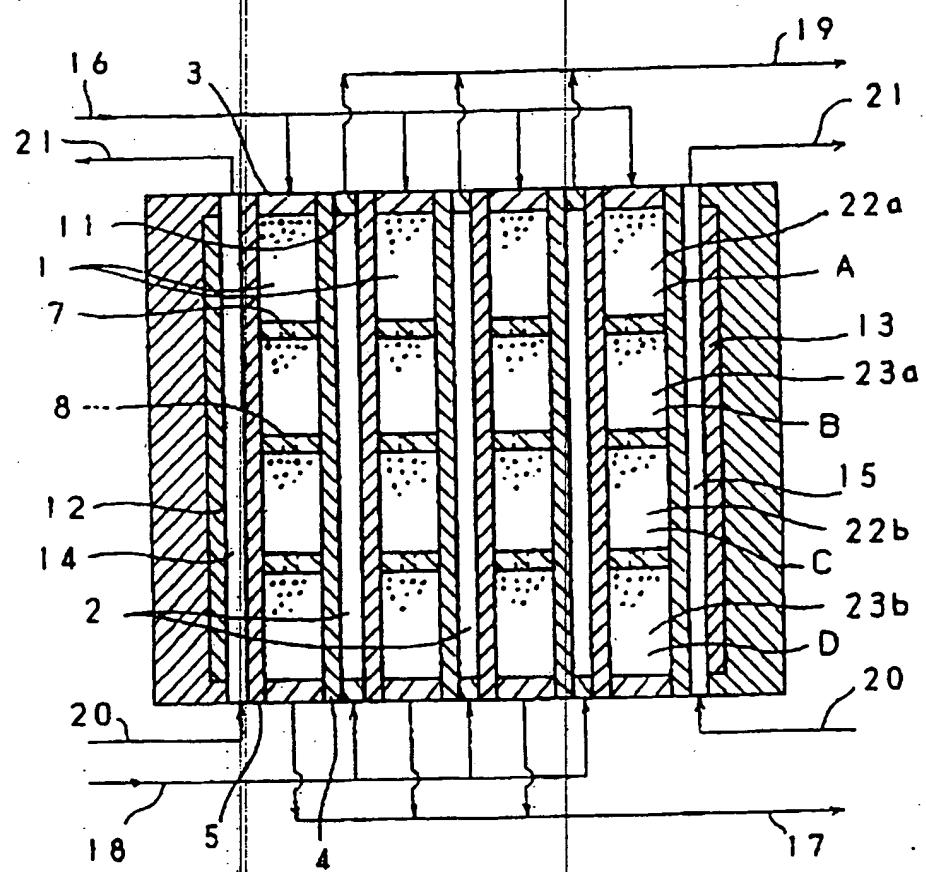
5 6. 脱塩室内に、被処理水入口側より順にアニオン交換体層、アニオン交換体とカチオン交換体との混合イオン交換体層を配置し、この層配列の順番に従って被処理水が各イオン交換体層を通過するようにした請求の範囲第1項記載の電気脱イオン法による脱イオン水の製造法。

WO 97/46492

PCT/JP96/01518

1 / 2

Fig. 1

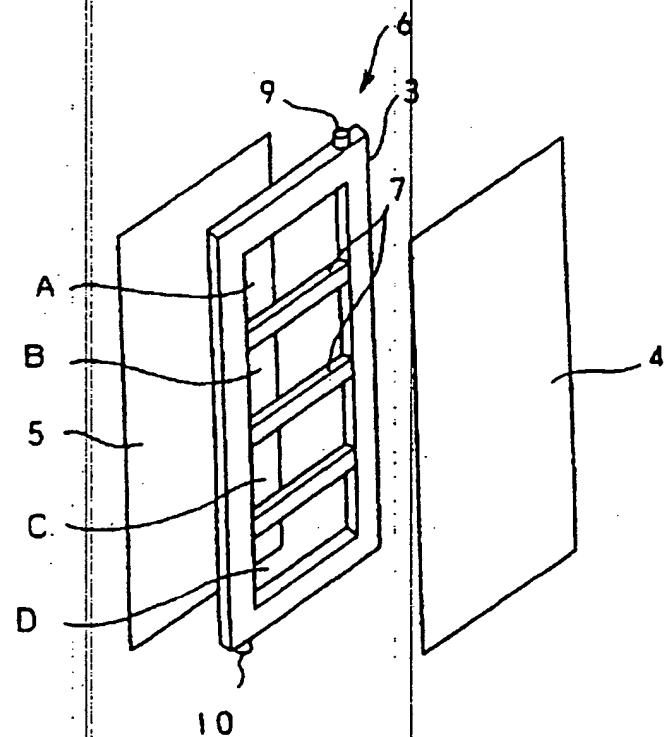


WO 97/46492

PCT/JP96/01518

2 / 2

Fig. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int. Cl<sup>6</sup> C02F1/469, B01D61/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int. Cl<sup>6</sup> C02F1/469, B01D61/48, C02F1/42Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Jitsuyo Shinan Keisai  
Jitsuyo Shinan Kokai Koho 1971 - 1996 Koho 1996  
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category <sup>a</sup> | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------------------|--|-----------------------|
| Y                     | JP, 4-071624, A (Japan Organo Co., Ltd.),<br>March 6, 1992 (06. 03. 92),<br>Page 1, lower left column, line 5 to page 2,<br>upper left column, line 8 (Family: none) | 1 - 6                 |
| Y                     | JP, 7-265865, A (Japan Organo Co., Ltd.),<br>October 17, 1995 (17. 10. 95),<br>Page 5, right column, lines 19 to 38; Fig. 1<br>(Family: none)                        | 1 - 6                 |
| Y                     | JP, 52-047580, A (Mitsubishi Heavy Industries,<br>Ltd.),<br>April 15, 1977 (15. 04. 77),<br>Page 3, upper left column, lines 1 to 5<br>(Family: none)                | 1 - 6                 |
| E                     | JP, 8-150326, A (Japan Organo Co., Ltd.),<br>June 11, 1996 (11. 06. 96) (Family: none)   | 1 - 6                 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)
- "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "G" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "H" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "I" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
August 27, 1996 (27. 08. 96)Date of mailing of the international search report  
September 3, 1996 (03. 09. 96)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.Authorized officer  
Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/01518

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C02F 1/469, B01D 61/48

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C02F 1/469, B01D 61/48, C02F 1/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国実用新案公開公報 1971-1996年

日本国登録実用新案公報 1994-1996年

日本国実用新案掲載公報 1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y               | JP 4-071624 A (オルガノ株式会社)<br>6. 3月. 1992 (06. 03. 92),<br>第1頁左下欄第5行-第2頁左上欄第8行 (ファミリーなし)  | 1-6              |
| Y               | JP 7-265865 A (オルガノ株式会社)<br>17. 10月. 1995. (17. 10. 95),<br>第5頁右欄第19-38行, 第1図 (ファミリーなし) | 1-6              |
| Y               | JP 52-047580 A (三菱重工株式会社)<br>15. 4月. 1977 (15. 04. 77),<br>第3頁左上欄第1-5行 (ファミリーなし)        | 1-6              |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に根柢を掲げる文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」図面による表示、使用、表示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1上の文献との、当業者にとって自明である組合せよって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

27. 08. 96

## 国際調査報告の発送日

03.09.96

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (複数のある職員)

石井 敏久

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D 934

| 国際調査報告                |   | 国際出願番号 PCT/JP96/01518 |
|-----------------------|---|-----------------------|
| C (続き) . 関連すると認められる文獻 | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                 | 関連する<br>請求の範囲の番号      |
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | E JP 8-150326 A (オルガノ株式会社)<br>11. 6月. 1996 (11. 06. 96) (ファミリーなし) | 1-6                   |